

ÉTUDE DES SULFATES N° 542

DE

LA SÉRIE MAGNÉSIENNE

Au point de vue Chimique et Pharmaceutique

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier

LE

PAR

S. PARRENIN

Né à COURSAN (Aude)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER

CABIROU FRÈRES & C^{IE}

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

Des Grands Annuaire du Midi (fondés en 1819)

19, Cours Gambetta, 19

—
1893

A Monsieur ASTRE

PROFESSEUR AGRÉGÉ

HOMMAGES RESPECTUEUX

A MES MAITRES

A MA FAMILLE

A MES AMIS

S. PARRENIN.

L. COURCHET (A. 18) } Histoire naturelle des médicaments.
Botanique.

F. GAY (A. )..... Pharmacie.

ASTRE, agrégé..... Pharmacie chimique.

C. ASTRE, (A. ) , chargé des fonctions

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

ÉTUDE DES SULFATES DE LA SÉRIE MAGNÉSIEENNE

Sous le nom de sulfates de la série magnésienne, on désigne une série de sulfates présentant de grandes analogies chimiques.

Ces sulfates sont : les sulfates de magnésie, de fer, de cobalt, de manganèse, de chrome, de nickel, de zinc.

Sauf le sulfate de chrome, qui n'a pu être obtenu cristallisé, tous se présentent sous des formes géométriques bien déterminées.

Tous cristallisent avec sept molécules d'eau, et, chauffés, ils perdent six molécules d'eau de cristallisation à des températures peu élevées et qui sont assez rapprochées pour chacun d'eux ; d'une façon générale on peut dire que ces corps perdent $6H^2O$ vers 110° .

Ils deviennent anhydres à une température moyenne de 230° .

Ils sont tous très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool ; mis en présence des sulfates alcalins, ils se combinent avec ces sulfates pour former des sels doubles cristallisables, ayant alors la formule générale SO^4M'' , $SO^4N'' + 6H^2O$.

VIII

Le sulfate chromeux qui n'a pu être obtenu cristallisé et semblait par là s'éloigner des sulfates de la série magnésienne, forme avec les sulfates alcalins des sels doubles. $\text{SO}^{\cdot}\text{Cr SO}^{\cdot}\text{N}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Cette dernière propriété a permis de le classer parmi les sulfates de la série magnésienne.

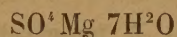
On peut considérer les sulfates de cette série comme jouissant de la propriété d'avoir une de leurs sept molécules d'eau de cristallisation, remplaçable par un sulfate alcalin.

Dans cette étude, j'indiquerai successivement la préparation et la purification de chacun de ces sulfates, ainsi que leurs usages pharmaceutiques et les formules les plus usuelles qui les contiennent.

ÉTUDE DES SULFATES DE LA SÉRIE MAGNÉSIIENNE

Au point de vue Chimique et Pharmaceutique

SULFATE DE MAGNÉSIE

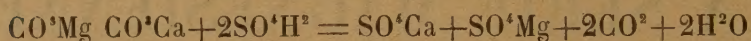


C'est le plus important des sels de magnésie, considéré au point de vue chimique comme au point de vue pharmaceutique.

Il existe naturellement dans l'eau de la mer et dans diverses eaux minérales purgatives, en particulier dans celles de Sedlitz, en Bohême, et d'Epsom, en Angleterre, d'où le nom de sel de Sedlitz, de sel d'Epsom, jadis donné à ce sel. A Stassfurth, on le trouve cristallisé avec une molécule d'eau et mélangé de sulfate de magnésie anhydre ; c'est la kieserite. A cet état il est peu soluble, au moins immédiatement, et se présente sous forme de masses cristallisées grenues.

Sa présence dans les eaux minérales est due à la réaction du sulfate de chaux, tenu en dissolution dans l'eau, sur le carbonate de magnésie des dolomies (carbonate double de chaux et de magnésie).

PRÉPARATION. — Industriellement on l'obtient soit en évaporant et faisant cristalliser les eaux de Sedlitz et d'Epsom, soit en traitant les dolomies par de l'acide sulfurique dilué. Il se forme du sulfate de chaux, du sulfate de magnésie, de l'acide carbonique et de l'eau ; la réaction peut s'écrire en ne tenant pas compte de l'eau d'hydratation.



Le sulfate de chaux peu soluble se dépose, et le peu qui peut rester en solution se déposera par concentration à chaud ; on filtrera, et par refroidissement on obtiendra du sulfate de magnésie sous forme de petits prismes aiguillés.

Si la cristallisation se fait à la température ordinaire, on obtient des prismes transparents ou des aiguilles du système orthorhombique, inaltérables à l'air et renfermant $\text{SO}^{\cdot}\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$.

A 0° la cristallisation se fait avec 12 molécules d'eau de cristallisation $\text{SO}^{\cdot}\text{Mg}, 12\text{H}^2\text{O}$. A température élevée, le sulfate de magnésie ne cristallise plus qu'avec 6 molécules d'eau de cristallisation $\text{SO}^{\cdot}\text{Mg}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Une solution de sulfate de magnésie donnera par cristallisation sursaturée $\text{SO}^{\cdot}\text{Mg}, 6\text{H}^2\text{O}$ en même temps que des cristaux de $\text{SO}^{\cdot}\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$, mais ces derniers appartiendront au système clinorhombique, au lieu de cristalliser sous forme de prismes orthorhombiques, ce qui aurait eu lieu pour une solution simplement saturée.

Le sulfate de magnésie chauffé fond dans son eau de cristallisation, puis se dessèche.

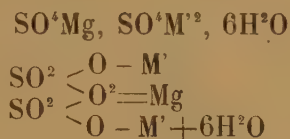
A 132°, il perd 6 molécules d'eau et ne perd sa septième molécule d'eau de cristallisation qu'à 210°.

Le sel anhydre ainsi obtenu n'est décomposable par la chaleur qu'à très haute température et fond au rouge vif.

Son hydratation donne lieu à un dégagement de chaleur par

suite de sa combinaison avec l'eau pour former le sulfate $\text{SO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$.

Sulfates doubles. — Le sulfate de magnésie jouit de la propriété de donner avec les sulfates alcalins, des sels doubles de la formule générale :



Ces sulfates doubles sont isomorphes avec le sulfate de magnésie clinorhombique, et perdent toute leur eau de cristallisation à 136° . Le septième molécule d'eau de cristallisation du sulfate de magnésie joue le rôle du sulfate alcalin dans le sel double.

Le sulfate de magnésie est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Essai. — L'industrie fournit le sulfate de magnésie sous la forme de petits prismes aiguillés, auxquels le sulfate de soude a été parfois entièrement substitué.

La substitution complète se reconnaît à l'absence de précipité blanc, par les carbonates alcalins, et à ce que le sel ne possède pas le goût amer si caractéristique du sulfate de magnésie.

Par le procédé suivant on peut reconnaître et même doser le sulfate de soude contenu dans le mélange.

On prendra un volume de 10 centimètres cubes de la solution dans l'eau distillée d'un poids connu du mélange suspect, on ajoutera un excès d'hydrate de baryte ; il se formera un précipité blanc, qui sera un mélange d'hydrate de magnésie et de sulfate de baryte ; on filtrera, on précipitera l'excès de baryte par une solution de carbonate d'ammoniaque, on portera à

l'ébullition pour détruire le bicarbonate de baryum, qui a pu se former et qui est soluble, on filtrera et on évaporera à siccité.

Si le sulfate de magnésie est pur on ne doit avoir aucun résidu ; s'il y a un résidu, ce sera du carbonate de soude dont le poids nous fera connaître la quantité de sulfate de soude contenu dans le sulfate de magnésie à doser.

Purification — Le sulfate de magnésie du commerce contient presque constamment des traces de chlorure de magnésium ; du sulfate de soude en plus ou moins grande quantité, des sels de fer. La séparation du chlorure de magnésium est inutile pour l'usage pharmaceutique.

Le sulfate de soude peut être enlevé en opérant comme pour l'essai du sulfate de magnésie, lavant le précipité de sulfate de baryte et d'hydrate de magnésie à l'eau distillée, puis avec une solution étendue d'acide sulfurique et concentrant la solution de sulfate de magnésie ainsi obtenue.

On se débarrassera du fer en oxydant par l'acide nitrique et portant à l'ébullition après avoir ajouté de l'hydrate de magnésie ; le fer sera précipité à l'état d'oxyde ferrique, il suffira de filtrer et de concentrer la solution pour avoir du sulfate de magnésie ne contenant plus du fer.

Emploi pharmaceutique. — C'est le purgatif salin le plus fréquemment employé. Son effet purgatif se manifeste demi-heure ou une heure après son administration. Les évacuations alvines qui sont séro-biliéuses se succèdent rapidement et cessent après huit à dix heures.

Son administration répétée ne cause pas d'irritations gastro-intestinales ; il est ordonné dans les fièvres typhoïdes, les diarrhées biliéuses, les dysentéries épidémiques, les maladies chroniques de la peau, les congestions de l'encéphale.

Le sulfate de magnésie est la base de l'eau de Sedlitz artificielle, qui est la forme généralement employée pour l'administration de ce purgatif.

Voici quelles sont les formules les plus usuelles :

I° *Eau de Sedlitz ou eau saline purgative :*

Sulfate de magnésie cristallisé.....	30 gr.
Eau gazeuse simple.....	650 gr.

Dissoudre le sulfate de magnésie dans une petite quantité d'eau ; filtrer la solution, verser dans la bouteille et finir de remplir avec l'eau gazeuse. Soubeiran fait remarquer que grâce à l'acide carbonique dont cette eau est chargée, son ingestion et sa tolérance sont facilitées, ce qui fait qu'on la préfère à l'eau de Sedlitz naturelle.

II° On peut également préparer l'eau saline purgative et gazeuse par les procédés suivants :

<i>Codex.</i> — Pr. Sulfate de magnésie.....	30 gr.
Bicarbonate de soude.....	4 gr.
Acide tartrique (cristaux).....	4 gr.
Eau.....	650 gr.

Dissolvez le sulfate de magnésie et le bicarbonate de soude dans l'eau. filtrez la solution, versez-la dans une bouteille et ajoutez l'acide tartrique. Bouchez immédiatement et fixez solidement le bouchon.

III° Pr. Sulfate de magnésie.....	30 gr.
Bicarbonate de soude.....	6 gr.
Acide sulfurique à 1,84 D.....	3 gr. 50

On dissout les deux sels dans l'eau et l'on introduit la solution dans la bouteille, en ajoutant, s'il y a lieu, assez d'eau

pour qu'elle soit presque entièrement pleine. On verse alors l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau et l'on ferme comme il est dit plus haut.

L'eau de Sedlitz ainsi préparée renferme 11 gr. 5 de sulfate de soude, qui joignent leur action à celle du sulfate de magnésie.

Malgré cette forte proportion de sels, la saveur de la solution est supportable, grâce à l'acide carbonique mis en liberté par la réaction de l'acide sulfurique sur le bicarbonate de soude. Les Anglais emploient comme toni-purgatif un sel double de magnésium et de fer renfermant 5 0/0 de sulfate de fer.

SULFATE FERREUX



Le sulfate de fer, anciennement connu sous les noms de vitriol vert, couperose verte, existe dans la nature, où il provient de l'oxydation des pyrites, et constitue alors la *mélantérite*.

PRÉPARATION. — Le sulfate de fer du commerce provient de plusieurs sources; il est surtout obtenu en grand en exposant à l'air les pyrites efflorescentes ou les pyrites compactes, mais ces dernières préalablement grillées: lorsque l'oxydation de la masse est complète, on lessive le produit et on fait cristalliser la solution.

On obtient aussi des cristaux impurs de sulfate ferreux $\text{SO}^{\text{Fe}}, 7\text{H}^2\text{O}$ mélangés de sulfate de cuivre, sulfate de manganèse, sulfate de zinc. On l'obtient aussi en dissolvant les rognures de fer provenant du tournage et du forage des appareils en fer, par l'acide sulfurique étendu et impur, ayant déjà servi à l'épuration des huiles ou du pétrole.

Le sulfate de fer est encore obtenu comme produit secondaire dans la préparation de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide sulfurique sur le sulfure de fer.

Le sulfate de fer du commerce est toujours impur, renfermant des sulfates de cuivre, de manganèse, de zinc, d'alumine.

Pour le purifier on peut appliquer la méthode de Bonsdorff.

On prend 1 kilogramme de sulfate cristallisé, on l'introduit dans un matras avec trois fois son poids d'eau, 50 grammes de limaille de fer et 8 grammes d'acide sulfurique pur; on chauffe doucement sur un bain de sable jusqu'à ce que tout dégagement

de gaz cesse et l'on fait cristalliser. Si le sulfate ferreux contient du sulfate ferrique, ce dernier sera réduit à l'état de sulfate ferreux par l'action de l'hydrogène provenant de la réaction du fer et de l'acide sulfurique ; le cuivre du sulfate de cuivre sera déplacé par le fer et sera précipité.

La fabrication directe du sulfate de fer pur est préférable à cette purification, parce que le sel de commerce contient des sulfates de manganèse, de zinc, d'alumine, de magnésie, qui ne sont pas déplacés par le fer et qui accompagnent partiellement au moins le sulfate ferreux dans sa cristallisation.

Pour préparer le sulfate ferreux pur directement, on verse sur de la tournure de fer ne contenant pas d'autres métaux de l'acide sulfurique pur étendu de 7 à 8 fois son poids d'eau : la réaction commence à froid et se termine à une douce chaleur ; elle est achevée quand le dégagement de gaz cesse, en présence d'un excès de fer inattaqué.

On filtre la liqueur, on la concentre jusqu'à 32° et on la fait cristalliser, après avoir ajouté à la solution 4 gouttes d'acide sulfurique pur pour 100 grammes de la solution.

Ces quelques gouttes d'acide sulfurique pur ont pour but d'empêcher la précipitation du sous-sel ferrique qui a pu se produire par oxydation au contact de l'air.

Bonsdorff recommande pour filtrer la liqueur de choisir un entonnoir à douille très étroite. On humecte le filtre au moyen de l'eau distillée et l'on verse la solution dans une capsule, où préalablement on agite en tous sens une couche mince d'acide sulfurique pur, afin que le fond et que les parois soient humectés à la hauteur que la liqueur doit atteindre.

Il faut faire toucher immédiatement le fond du vase par la douille de l'entonnoir, car quelque faible que soit l'éloignement, la chute du liquide à travers l'air est suffisante pour qu'il y ait absorption d'oxygène.

La cristallisation doit s'effectuer à l'abri de l'air ; de plus on

doit troubler la cristallisation pour obtenir des cristaux moins volumineux, dont la dessiccation sera plus facile ainsi que la dissolution.

La cristallisation étant ainsi effectuée, on place les cristaux sur un entonnoir, dans la douille duquel on introduit un petit tampon de charpie, on laisse couler les eaux mères, on lave les cristaux avec de l'alcool à 90°, on les étend sur une feuille de papier buvard pour les sécher, et on les enferme dans un flacon bien bouché.

Le sulfate ferreux ainsi obtenu cristallisé avec 7 molécules d'eau, sous forme de prismes clinorhombiques verts, de densité 1,889.

Cent parties d'eau dissolvent 61 parties de cristaux à 10°; 151 parties à 33°; 263 parties à 60°; 333 parties à 100°.

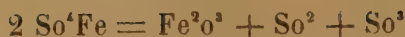
Indépendamment de la forme de prismes clinorhombiques, qui est sa forme naturelle, le sulfate ferreux peut cristalliser sous forme de prismes orthorhombiques, contenant aussi 7 molécules d'eau de cristallisation; ce fait se produira si on ajoute à une solution sursaturée de sulfate ferreux, un cristal de sulfate de zinc.

On peut faire cristalliser le sulfate ferreux avec 5 molécules d'eau, en ajoutant à la solution normale de sulfate ferreux, un cristal de sulfate de cuivre $\text{So}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$.

Une solution de sulfate ferreux, contenant un excès d'acide sulfurique libre, évaporée dans le vide donnera d'abord des cristaux de $\text{So}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$, puis des cristaux de $\text{So}^4\text{Fe}, 5\text{H}^2\text{O}$, et les dernières eaux mères fourniront un sel avec 4 molécules d'eau de cristallisation $\text{So}^4\text{Fe}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate ferreux $\text{So}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$ est donc dimorphe; il est très soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool.

Chauffé à 114°, il perd 6 molécules d'eau de cristallisation et ne devient anhydre qu'à 300°. Anhydre il est blanc grisâtre. La calcination le décompose d'après l'équation



La solution ou les cristaux de sulfate ferreux, exposés à l'air, transforment partiellement en sulfate ferrique basique.

La solution de sulfate ferreux absorbe le bioxyde d'azote, en donnant une liqueur brune qui abandonne de nouveau le bioxyde d'azote dans le vide ou par l'action de la chaleur ; dans ce dernier cas, le bioxyde d'azote qui se dégage contient du protoxyde d'azote, qui provient de la réduction du bioxyde par le sulfate ferreux, qui s'est partiellement transformé lui-même en sulfate ferrique.

Le sulfate ferreux $\text{So}^{\text{f}}\text{Fe}, 7\text{H}^{\text{f}}\text{O}$ se combine avec les sulfates alcalins, pour donner des sulfates doubles de la formule $\text{So}^{\text{f}}\text{Fe}, \text{So}^{\text{f}}\text{M}^{\text{f}} + 6\text{H}^{\text{f}}\text{O}$.

Un de ces sels doubles, le sulfate ferroso-ammoniaque, $\text{So}^{\text{f}}\text{Fe}, \text{So}^{\text{f}}(\text{NH}^{\text{f}})^{\text{f}} + 6\text{H}^{\text{f}}\text{O}$, est d'un usage fréquent dans les laboratoires, parce qu'il est moins altérable à l'air que le sulfate ferreux.

Usages pharmaceutiques. — Le sulfate ferreux est assez employé en pharmacie ; il doit être privé de traces de cuivre, impureté facile à reconnaître, soit par l'ammoniaque, soit par le ferrocyanure de potassium.

L'ammoniaque donnera une coloration bleue, le ferrocyanure de potassium un précipité brun-rougeâtre, s'il y a du cuivre.

Le sulfate ferreux est un bon médicament ; il constitue l'élément actif de diverses eaux minérales et peut tenir la place de tous les sels ferreux à acide minéral. Il est plus âpre et plus styptique que les sels ferreux à acide organique. On le préfère aux autres sels de fer quand on veut exercer une action tonique et astringente, surtout lorsqu'il existe un état atonique du tube digestif.

Les préparations pharmaceutiques ayant pour base le sulfate

ferreux sont assez nombreuses ; je ne donnerai que les principales.

Eau ferrée

Sulfate ferreux cristallisé.....	50 milligrammes
Eau bouillie.....	1 litre

Sirop chalybé de Wilis

Sulfate ferreux.....	10 centigr.
Eau.....	20 —
Sirop de gomme.....	30 grammes

Dissoudre le sulfate ferreux dans l'eau bouillante et mêler la solution au sirop.

Pilules de Vallet

Sulfate ferreux.....	100 grammes
Carbonate de soude cristallisé.	120 —
Miel blanc.....	30 —
Sucre de lait.....	Q. S.
Sucre blanc.....	Q. S.

Dissolvez à chaud le sulfate de fer dans une suffisante quantité d'eau contenant un vingtième de son poids de sucre et privée d'air par ébullition.

Opérez de même la dissolution du carbonate de soude au moyen de l'eau non aérée et sucrée.

Réunissez les deux liquides dans un flacon bouché de manière qu'il soit entièrement rempli. Agitez, puis laissez reposer afin d'obtenir la précipitation complète du carbonate de fer hydraté. Décantez le liquide surnageant, et remplacez-le par de nouvelle eau sucrée et privée d'air. Continuez ce lavage en vase clos jusqu'à ce que le liquide n'enlève plus de sel alcalin.

Décantez une dernière fois ; jetez le carbonate de fer sur une toile serrée, imprégnée de sirop de sucre ; exprimez graduellement et fortement, puis mettez le carbonate dans une capsule avec le miel. Ce mélange étant liquéfié, ajoutez le sucre de lait et concentrez très rapidement le mélange au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait.

Pour préparer les pilules, on mêle 8 parties du composé ci-dessus avec une partie de poudre de réglisse, et l'on divise en pilules de 25 centigrammes, qui doivent être argentées et conservées dans des flacons bien bouchés.

Pilules de Bland (Codex)

Pr. Sulfate ferreux desséché et pulvér.	30 grammes
Carbonate de potasse pur, desséché	30 —
Gomme arabique en poudre.....	5 —
Eau.....	30 —
Sirop simple.....	15 —

Dissolvez la gomme au moyen de la quantité d'eau prescrite dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie ; ajoutez le sirop et le sulfate de fer. Agitez quelques instants pour rendre le mélange homogène ; ajoutez le carbonate de potasse préalablement pulvérisé, en remuant constamment avec une spatule en fer, et continuez de chauffer jusqu'à ce que la masse acquière une consistance pilulaire plutôt dure que molle. Retirez du feu et divisez la masse en 120 pilules, que vous sécherez à l'étuve et que vous argenterez. Enfermez-les dans des flacons bien bouchés.

Cette formule est celle donnée par le Codex de 1884, pour la préparation des pilules de Bland.

Avant on se contentait de faire une masse pilulaire avec :

Sulfate de fer pur et sec.....	15 grammes
Carbonate de potasse sec.....	15 —
Miel.....	Q. S.

On divisait cette masse en 100 pilules.

Au bout de quelque temps, et par suite de leur oxydation, les pilules de Blaud préparées selon l'ancienne formule ne contiennent guère que de l'hydrate ferrique, du carbonate et du bicarbonate de potasse.

Les pilules obtenues selon la formule du Codex de 1884 sont beaucoup plus stables.

Le sulfate ferreux entre encore comme base médicamenteuse dans de nombreuses préparations qui sont d'un usage moins courant; je citerai les suivantes :

Poudre de Meuzer

Sulfate ferreux pur.....	2 décigr.
Sucre.....	5 grammes
Cannelle en poudre.....	5 centigr.

Eau gazeuze ferrée (Colombat)

Sulfate de fer pur.....	2 grammes
Acide tartrique.....	6 —
Sucre.....	12 —

Poudre gazeuse ferrugineuse de Quesneville (Codex)

Bicarbonate de soude.....	60 gr.
Acide tartrique.....	80 gr.
Sulfate de fer pur.....	3 gr.
Sucre	260 gr.

20 grammes de cette poudre pour 1 litre d'eau. Le sulfate de fer est prescrit à l'intérieur en ingestions astringentes et toniques, ou en lotions dans certaines maladies de la peau.

Dauvergne s'en sert dans le traitement de la mentagre, au moment où la période inflammatoire cesse, en lotion, à la dose de 1/8 de sulfate ferreux. Contre l'érysipèle, Velpeau prescrit

des compresses trempées dans une solution contenant 1/30 de son poids de sulfate de fer. Sur les parties où l'application de compresses est difficile, il fait usage d'une pommade de sulfate ferreux ainsi composée :

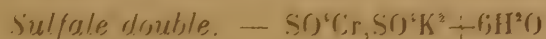
Sulfate ferreux.....	1 gr.
Eau.....	1 gr.
Axonge.....	4 gr.

On se sert encore d'un sulfate double de fer et de quinine.
Le sulfate ferreux est aussi employé comme désinfectant.

SULFATE CHROMEUX



Ce sel n'est connu qu'à l'état de solution. La solution de sulfate chromeux s'obtient en versant de l'acide sulfurique étendu sur du chrome métallique. Elle absorbe avec avidité l'oxygène, le bioxyde d'azote, l'acétylène.



Si à une solution de chlorure chromeux on ajoute du sulfate de potasse, puis de l'alcool, et qu'on abandonne le tout au repos et à l'abri de l'air, il se déposera à la longue des prismes rhomboïdaux bleus, très altérables à l'air, de sulfate chromosopassique $\text{SO}^{\text{I}}\text{Cr}, \text{SO}^{\text{I}}\text{K}^{\text{I}} + 6\text{H}^{\text{I}}\text{O}$.

Le sulfate chromeux est un puissant réducteur, complètement inusité en pharmacie.

SULFATE MANGANEUX



Le sulfate manganoux est un sel coloré en rose clair. Comme nous le verrons plus bas, ce sel cristallise avec un nombre de molécules d'eau, variant selon la température à laquelle s'effectue la cristallisation ; la coloration rose sera d'autant plus marquée que le sel contiendra plus d'eau de cristallisation.

PRÉPARATION. — On l'obtient par l'action à chaud de l'acide sulfurique sur tous les oxydes de manganèse qui, sauf le protoxyde, abandonnent une partie de leur oxygène.

On évapore le produit pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau, on additionne de sulfure ou de carbonate manganoux pour précipiter les métaux étrangers et on fait cristalliser. Une autre façon de préparer le sulfate manganoux consistera à précipiter le chlorure manganoux par du carbonate de soude, recueillir et laver le précipité de carbonate manganoux, le dissoudre dans de l'acide sulfurique dilué au dixième et évaporer à cristallisation.

On peut encore retirer le sulfate manganoux du résidu de la préparation de l'oxygène par l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes de manganèse.

Le résidu contient du sulfate manganoux, du sulfate de fer, du sulfate de cobalt.

On évapore à siccité, on calcine au rouge sombre pour détruire le sulfate de fer, on épuise la masse par l'eau, on ajoute du sulfure de baryum en solution, jusqu'à léger précipité blanc, et on évapore à cristallisation.

Déposé de sa solution entre 0° et 6° , le sulfate manganeux a pour formule $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ et est isomorphe avec le sulfate de magnésie et le sulfate ferreux. Déposé de sa solution entre 7° et 20° il ne renferme plus que cinq molécules d'eau de cristallisation, $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, et est isomorphe avec le sulfate de cuivre $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Si la cristallisation a lieu entre 20° et 30° , on obtient de gros prismes transparents, orthorhombiques, de la formule $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, et souvent mélangés de croutes cristallisées contenant $3\text{H}^2\text{O}$, comme le sel déposé à plus haute température.

Tous ces hydrates du sulfate manganeux, chauffés à 200° donnent une poudre jaune rougeâtre pâle, contenant $\text{So}^4 \text{Mn}$, H^2O .

Enfin, à plus haute température on obtient $\text{So}^4 \text{Mn}$ anhydre et incolore. Au rouge la décomposition a lieu et il reste comme résidu Mn^3O^4 .

Le sulfate manganeux anhydre peut absorber de l'ammoniaque.

La solubilité dans l'eau de chacun de ces hydrates du sulfate manganeux est variable.

Sulfates doubles. — Le sulfate manganeux forme avec les sulfates alcalins des sulfates doubles de la formule So^4Mn , $\text{So}^4\text{M}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$, isomorphes avec les sulfates doubles formés par les sulfates de la série magnésienne combinés aux sulfates alcalins.

Le sulfate manganeux se présente sous forme de cristaux roses, efflorescents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, de saveur styptique.

Usages pharmaceutiques. — Très peu employé. On l'ordonne parfois comme antichlorotique à très faible dose, et comme tonique à la dose de 35 à 70 centigrammes. Il entre

dans la préparation de quelques eaux minérales artificielles. Il entre aussi dans quelques préparations ferrugineuses. On désigne sous le nom de sulfate de fer et de manganèse le produit obtenu en saturant de l'acide sulfurique par le carbonate double de fer et de manganèse.

SULFATE COBALTEUX



Ce sel s'obtient en traitant l'oxyde cobalteux CoO , l'oxyde cobaltique Co^2O^3 ou le carbonate cobalteux Co^3Co par l'acide sulfurique.

A la température ordinaire, il cristallise de ses solutions sous forme de prismes rouges, du système clinorhombique, isomorphe avec le sulfate ferreux So^4Fe , $7\text{H}^2\text{O}$.

Entre 20° et 30° , il cristallise encore dans le même système clinorhombique, mais avec six molécules d'eau de cristallisation $\text{So}^4\text{Co} + 6\text{H}^2\text{O}$.

Quand on verse une solution saturée de sulfate de cobalt dans l'acide sulfurique concentré, on obtient un précipité de sulfate de cobalt, ne contenant plus que 4 molécules d'eau, et sa couleur a changé ; de rouge elle est devenue couleur fleur de pêcher.

Ces trois hydrates du sulfate cobalteux chauffés, perdent leur eau de cristallisation sans fondre.

Lè sulfate cobalteux anhydre est rose et opaque et absorbe six molécules de gaz ammoniac AzH^3 .

Le sulfate cobalteux a 7 molécules d'eau de cristallisation, est efflorescent, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.

Le sulfate cobalteux $\text{So}^4\text{Co} - 7\text{H}^2\text{O}$ jouit de la propriété de se combiner avec les sulfates alcalins pour former des sulfates doubles de la formule.



Le sulfate cobalteux est inusité en pharmacie.

SULFATE NIQUELEUX



On l'obtient en dissolvant le nickel, ses oxydes, ou son carbonate dans l'acide sulfurique étendu.

La solution ainsi obtenue fournit par évaporation des cristaux variant comme eau de cristallisation et comme forme cristalline, suivant la température à laquelle a eu lieu la cristallisation.

Si la cristallisation s'effectue à une température inférieure à 20°, on obtient des prismes orthorhombiques formés avec sept molécules d'eau, $\text{So}^{\text{t}}\text{Ni}, 7\text{H}^{\text{o}}\text{O}$ isomorphes avec le sulfate de magnésie et de couleur vert-émeraude.

Entre 30° et 40° on obtient des octaèdres quadratiques, bleuâtres, ne contenant plus que six molécules d'eau ; enfin à 50° ou 70° on obtient des prismes clinorhombiques, formés avec six molécules d'eau ; ces cristaux, d'une composition identique aux précédents, se forment aussi par la cristallisation à froid de la solution contenant un excès d'acide.

Le sulfate nickелеux exposé à l'air perd une molécule d'eau et les cristaux deviennent opaques ; il perd six molécules d'eau à 103° et ne devient anhydre qu'à 280°.

Ces divers hydrates du sulfate nickелеux sont très solubles dans l'eau

Le sulfate anhydre est jaune ; il absorbe l'ammoniaque avec élévation de température et se transforme en une poudre violacée $\text{So}^{\text{t}}\text{Ni} + 5\text{AzH}^{\text{s}}$.

On connaît une autre combinaison ammoniacale $\text{So}^{\text{t}}\text{Ni}, 4\text{AzH}^{\text{s}} + 2\text{H}^{\text{o}}\text{O}$, obtenue en concentrant dans le vide la

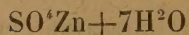
solution ammoniacale de sulfate de Nickel ou en ajoutant de l'alcool à la solution ammoniacale.

Le sulfate de nickel forme avec les sulfates alcalins des sels doubles de la formule $\text{So}^4\text{NiSo}^4\text{M}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate de nickel a été employé par Simpson avec succès dans des cas graves de migraine périodique, à la dose de 25 à 50 milligrammes, 3 fois par jour en pilules ou en solution. A forte dose, il détermine des nausées et des vomissements; sa saveur est à la fois douçâtre et astringente.

Le sulfate double de nickel et d'ammoniaque est employé pour le nickelage; ce sel double étant soluble dans un excès de sulfate d'ammoniaque, permet de séparer le nickel des autres métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse, dont les sulfates sont solubles dans le sulfate d'ammoniaque en excès.

SULFATE DE ZINC



Le sulfate de zinc, vitriol blanc, ou couperose blanche, s'obtient dans les laboratoires en dissolvant les rognures de zinc dans de l'acide sulfurique étendu ; il constitue le résidu de la préparation de l'hydrogène. Il s'en produit également dans les piles ordinaires. Industriellement, on obtient le sulfate de zinc en grillant le sulfure de zinc à basse température. La blende ou blende est mêlée de sulfure de fer qui, par le grillage, donne du sulfate de zinc et du sulfate de fer.

Purification. — La principale impureté du sulfate de zinc est le sulfate de fer ; pour avoir du sulfate de zinc pur, on évapore à siccité et on calcine le mélange des deux sulfates ; le sulfate de fer se détruit en donnant de l'acide sulfurique qui distille et laisse comme résidu du colcothar ; le sulfate de zinc reste mêlé avec le colcothar qui est insoluble dans l'eau ; on épuise la masse par l'eau bouillante, et pour avoir le sulfate de zinc absolument pur, on fait passer un courant de chlore qui peroxyde le peu de fer entraîné, puis, on fait bouillir la liqueur avec un excès d'oxyde de zinc qui déplace le fer ; on filtre et on évapore à cristallisation.

Il serait plus simple de traiter du zinc pur par de l'acide sulfurique étendu et pur, et d'évaporer la solution à cristallisation.

Les solutions de sulfate de zinc contenant du sulfate de fer se troublent à l'air en laissant déposer du sulfate ferrique basique. On peut reconnaître la présence du fer en ajoutant à la solution

une infusion de noix de galles qui donnera une coloration violette s'il y a un sel de fer, et un léger trouble lacteux avec la solution de sulfate de zinc pur.

Les méthodes analytiques permettent de déceler facilement la présence de métaux étrangers dans le sulfate de zinc.

Cristallisé à la température ordinaire, il renferme sept molécules d'eau et se présente sous forme de petits cristaux blancs isomorphes avec le sulfate de magnésie. A 30°, les cristaux qui se forment ne contiennent plus que six molécules d'eau et cristallisent dans le système clinorhombique. A 50°, on obtient par cristallisation des croutes cristallisées, renfermant cinq molécules d'eau.

Si on fait cristalliser à 0° une solution concentrée et acide de sulfate de zinc, on obtiendra à côté des cristaux de $\text{So}^4\text{Zn} + 7\text{H}^2\text{O}$, des rhomboèdres opaques et inaltérables à l'air, ne contenant plus que $4\text{H}^2\text{O}$. On peut obtenir un sulfate de zinc ne contenant que deux molécules d'eau de cristallisation, en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à la solution bouillante de sulfate de zinc, ou en faisant bouillir le sulfate ordinaire avec de l'alcool.

Le sulfate de zinc $\text{SO}^4\text{Zn} + 7\text{H}^2\text{O}$, s'effleurit à l'air en perdant une molécule d'eau. Chauffé à 100°, il perd six molécules d'eau en fondant dans son eau de cristallisation; il ne devient anhydre qu'à 238° et possède alors la propriété d'absorber cinq molécules d'ammoniaque pour donner une poudre blanche soluble dans l'eau en laissant un résidu d'oxyde de zinc.

La solution de sulfate de zinc bouillante, saturée d'ammoniaque, abandonne par le refroidissement des grains de sulfate di-ammoniacal. $\text{SO}^4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Zn} + \text{H}^2\text{O}$ que l'eau dédouble en sulfate basique et sulfate tetrammoniacal So^4Zn , 4AzH^3 .

Sulfates doubles. — Le sulfate de zinc donne, avec les sulfates alcalins des sulfates doubles de la formule $\text{So}^4\text{ZnSo}^4\text{M}'^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Usages pharmaceutiques. — Administré à l'intérieur et à haute dose, le sulfate de zinc est un émétique recommandé dans les empoisonnements, mais on ne doit pas oublier qu'il est lui même très toxique. A faible dose, il a été conseillé comme astringent et antispasmodique.

A l'extérieur, il est fréquemment prescrit à titre de styptique et de léger cathérétique sous forme de collyres, gargarismes, injections. On peut encore l'utiliser comme désinfectant, mais il est trop cher pour cet usage, et on lui préfère le sulfate de fer.

Vu et permis d'imprimer :

Vu :

Montpellier, le 25 Novembre 1893.

Montpellier, le 25 Novembre 1893.

Le Recteur de l'Académie,
GÉRARD.

Le Directeur,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS

1. Chlorure de manganèse.
2. Acide sulfurique pur.
3. Éther Acétique.
4. Sel de seignette.
5. Glycérine pure.
6. Glycéral de Bismuth.
7. Glycéral d'Amidon.
8. Glycérolé d'Iodure de potassium ioduré.